

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-354154

(43)Date of publication of application : 24.12.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-178042

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY  
CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1998

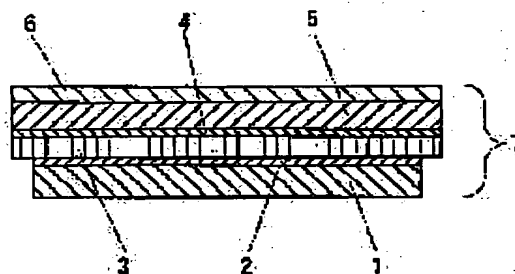
(72)Inventor : TSUKAMOTO HISASHI  
NAKAHARA HIROSHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a light-weight and safe secondary battery fit for use at high temperature, by housing a power generating element comprising a positive electrode, a negative electrode, and a separator, in a battery container comprising a sheet of a metallic laminate resin or a molded body cut of it, and causing an electrolytic solution to contain a lithium imide salt.

**SOLUTION:** A nonaqueous electrolyte secondary battery is made up by impregnating an electrolytic solution into a battery power generating element made up by winding a tape-like electrode plate 7 in a spiral manner and then airtightly sealing it in a battery container made up of an aluminum laminate sheet. A lithium imide salt, for example  $\text{LiN}(\text{So}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ , is used as the electrolytic solution to be impregnated into an electrolyte layer 6 of the electrode plate 7. The lithium imide salt is markedly excellent in thermal stability and generates no thermal decomposition reaction up to the neighborhood of  $300^\circ\text{C}$ . Preferably, the lithium imide salt is mixed with an unexpensive salt, such as  $\text{LiPF}_6$  and put to use.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of] 20.02.2003

rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-354154

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-178042

(22) 出願日 平成10年(1998)6月9日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 塚本 寿

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(72) 発明者 中原 浩

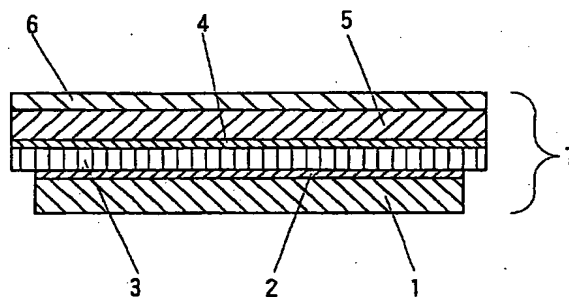
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池容器に金属ラミネート樹脂シートもしくはその成形体を用い、ラミネートシートを熱溶着して封口した電池において、フッ素を含む塩を溶解した電解液を使用した場合、熱溶着部にフッ素を含む塩が付着すると、金属箔と高分子層の接着強度が著しく低下した。

【解決手段】電解液がリチウムイミド塩を含むか、リチウムイミド塩とリチウムイミド塩以外のフッ素を含む塩とを含むことによって、フッ化水素の発生を抑制する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属ラミネート樹脂シートもしくはその成形体からなる電池容器に、正極と負極とセパレータからなる発電要素を収納し、電解液がリチウムイミド塩を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 電解液がリチウムイミド塩以外のフッ素を含む塩を含むことを特徴とする、請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 電解液に含まれる塩の合計重量に対するリチウムイミド塩の重量の比率が5wt%以上であることを特徴とする、請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に属する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の電子機器が開発され、各種電子機器が携帯可能な程度に小型化されている。それに伴って、内蔵される電池としても、高エネルギー密度を有し、且つ軽量なものが採用されている。そのような要求を満たす典型的な電池は、特にリチウム金属やリチウム合金等の活物質、リチウムイオンをホスト物質（ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。）である炭素に吸蔵させた層間化合物等のリチウム系を負極材料とし、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とするリチウム系二次電池である。

【0003】リチウム系二次電池は、上記の負極材料をその支持体である負極集電体に保持してなる負極板、リチウムニッケル複合酸化物のようにリチウムイオンと可逆的に電気化学反応をする正極活物質をその支持体である正極集電体に保持してなる正極板、電解液を保持するとともに負極板と正極板との間に介在して両極の短絡を防止するセパレータからなっている。そして、短冊形状又は円筒形状の電池の場合、上記正極板、セパレータ及び負極板は、いずれも薄いシートないし箔状に成形されたものを順に積層し、又は積層した後に螺旋状に巻いて電池容器に収納される。従来、極板の集電体としては、それ自体の導電性が必要であることから、銅、アルミニウムなどの金属の箔が用いられていた。

【0004】また、リチウム系二次電池に限らず電池を電源とする機器の場合、機器全体の軽量化及び安全化の要請は尽きることがない。さらには、電池性能が既存品以上であって、軽く、しかも安全であるほどユーザーに好まれる。その目的を達成するために、樹脂などの電気絶縁性薄膜を電池容器に用いることを特徴とする非水電解質二次電池を、本発明者の一人がすでに提案している（特願平10-100038号）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この提案の電池において、金属ラミネート樹脂シートもしくはその成形体を電池容器として用いる場合、このラミネートシートを熱溶着して電池を封口している。このラミネートシートはポリエチレンなどの高分子膜と金属箔とを積層および接着してなったものである。上記の熱溶着部に電解液中の $\text{LiPF}_6$ が付着すると、金属箔と高分子層の接着強度が著しく低下することがわかった。この原因については、明らかではないが、従来の $\text{LiPF}_6$ のみを溶解した電解液を用いた場合、電池を高温下で使用した時に $\text{LiPF}_6$ が熱分解して生成するフッ化水素（HF）が金属薄膜の表面を酸化して樹脂との密着性を低下させているものと推定している。いずれにしても水分や電解液のバリア層である金属薄膜と融着層である樹脂膜との間に空隙ができると、電池容器として必要な密閉性が損なわれ、電池特性が大幅に劣化する。

【0006】フッ化水素（HF）は、電池容器として用いる金属ラミネート樹脂シートを劣化させるばかりでなく、高温下で漏液してHFが電池外に放出された場合、人体にとってはもちろん、使用機器にとっても非常に有害であり、高温下における電池の使用は好ましくない。その結果、現在、驚異的な生産量をもつ携帯用パソコンなど、高温になる機器において使用できないという問題があった。なお、電池を高温下で使用または放置する場合には、電解液中に $\text{LiPF}_6$ 以外の、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ などのフッ素を含む塩が存在する場合にも、電池内でフッ化水素（HF）が生成し、 $\text{LiPF}_6$ の場合と同様の問題があった。

【0007】そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、高温下での使用に耐え、しかも軽量、安全な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

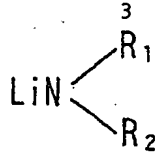
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属ラミネート樹脂シートもしくはその成形体からなる電池容器に、正極と負極とセパレータとからなる発電要素を収納した非水電解質二次電池において、電解液がリチウムイミド塩を含むか、リチウムイミド塩とリチウムイミド塩以外のフッ素を含む塩とを含むことを特徴とする。さらに本発明は、リチウムイミド塩を溶解した上記電解液において、電解液中に含まれる塩の合計重量に対するリチウムイミド塩の重量比率が5wt%以上であることを特徴とする。

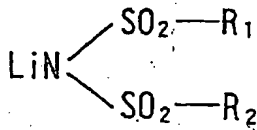
【0009】なお、ここでリチウムイミド塩とは、一般に次のような化学式で表わされる化合物である。

【0010】

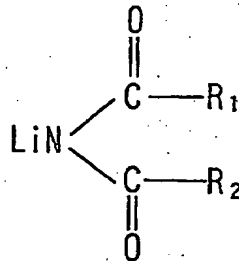
【化1】



【化2】



【化3】



なお、上記化学式において、R1とR2は等しくてもよく、また異なってもよく、共に $-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$  [ $n \geq 3$ ]で表わされる。その代表的な化合物としては $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ がある。

【0011】本発明になる電池において、集電体を構成する導電性薄膜としては、メッキまたは蒸着、スパッタリング等による薄膜のほか圧延された箔も含まれる。正極の集電体となる導電性薄膜材質にはアルミニウムを用いることもできる。アルミニウムは耐食性に優れ、正極が高電位となる充電時においても電解液中に溶け出さないことによる。その形態としてはアルミニウムであれば圧延された箔が入手しやすいが、別の形態としては、電気絶縁性薄膜と正極の集電体となる金属薄膜とを一体化したアルミニウム蒸着樹脂フィルムを使用してもよい。また、アルミニウムの代わりにアルミニウム合金を使用することも可能である。

【0012】一方、負極の集電体の薄膜として特に好ましいのは、銅(Cu)、銅-ニッケル合金又はニッケル(Ni)の蒸着膜もしくは圧延薄膜又はこれらの組合せである。銅は、導電率が高くコストが安い点で優れているからである。ただし、銅は、3.1V vs. Li/Li+より貴な電位領域で溶けてしまうことが実験的に知られている。従って、0Vから3Vの範囲内での使用が適当である。これに対して、ニッケルは4.0~4.2V vs. Li/Li+まで溶けないので、電位窓が広い点で優れている。銅-ニッケル合金の場合

は、銅による高導電性とNiの耐食性との両者の優れた特性を有する。

【0013】本発明において、電解液に含まれる塩として用いるリチウムイミド塩は300℃付近まで熱分解反応を起こさず、LiPF<sub>6</sub>が45℃付近から熱分解することと比較すると格段に熱安定性が優れている。また、現在、LiPF<sub>6</sub>などと比較してリチウムイミド塩は、高価であるため、従来使用されている安価な、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>およびLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>の群から選択される少なくとも一種の塩と混合して用いることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】発明の実施の形態を実施例にもとづき、図面を参照して説明する。

【0015】

【実施例1】本発明になる実施例1の非水電解質二次電池の断面構造を図2に示す。図2において10は非水電解質二次電池で、テープ状の極板を渦巻き状に巻回してなる電池発電要素8に電解液を含浸したのち、アルミニウムラミネートシートからなる電池容器9に気密封入してなっている。

【0016】図1は電池発電要素8を構成する極板7の断面を示したもので、図1において、1は正極合剤層、2は正極集電体層、3は絶縁体層、4は負極集電体層、5負極合剤層、6は電解質層であり、これらが順に積層された構成となっている。正極合剤層1は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部と導電剤であるアセチレンブラック3重量部と活物質であるLiCoO<sub>2</sub>・15NiO<sub>2</sub>・82Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・91重量部に溶媒としてのN-メチルピロリドンに適宜加えて混合し、製作した活物質ペーストを乾燥後の塗工重量が2.44g/100cm<sup>2</sup>となるように正極集電体層2の上に塗布・乾燥し、厚さが70μmになるようにプレス成形して形成した。正極集電体層2は、厚さが2μmのアルミニウム箔を絶縁体層3の片面に積層し、接着して形成した。絶縁体層3としては、厚さ10μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた。ただし、リード取付け部分には正極合剤層2を塗布しなかった。

【0017】負極合剤層5は、黒鉛92重量部とポリフッ化ビニリデン8重量部との混合物にN-メチルピロリドンを適宜加えて混合し、ペースト化したものを塗工重量が1.20g/100cm<sup>2</sup>となるように負極集電体層4の上に塗布・乾燥し、厚さが80μmになるようにプレス成形して形成した。負極集電体層4は、厚さ3μmの銅からなり、絶縁体層3の負極を取り付けていない面に、先ずニッケルを蒸着し、さらに3μmの銅を電解メッキすることにより形成した。ただし、リード取付け部分には負極合剤層5を塗布しなかった。

【0018】次に、この極板の集電体に正負極それぞれ端子リード(図示せず)を取り付けた。

【0019】次に、この極板とセパレータとを積層したものを巻回して扁平状電極体を作製した。このとき、極板面に垂直な方向の電極体厚みを極力小さくするため、極板の折り曲げ部はほとんど2つ折り状態となっていた。次に、正極集電体層2および負極集電体層4より、それぞれ正極端子および負極端子を取り出し、図2に示したようにアルミラミネートケース9に収納し、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比1：1で混合した溶媒にLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を1M溶解した電解液を2.5g真空含浸させた後、アルミラミネートケース9を熱融着により封止して設計容量600mAhの本発明になる電池を100個作製した。

【0020】ここで、気密封口用のアルミラミネートケース9は、最外層に表面保護層として12μmのPETフィルムを有し、その下にバリア層として15μmのアルミニウム箔を、さらにその下に熱融着層として50μmの酸変性LDPE（低密度ポリエチレン）を有するラミネートシートからなっている。リード端子は、50から100μmの銅、アルミニウム、ニッケルなどの金属導体に金属との接着層としての50μmの酸変性LDPE層を設けたものである。ここでは、正極リード端子にアルミニウム、負極リード端子に銅を用いている。ただし、アルミラミネートケース9やリードの構成及びアルミラミネートケース9からの引出し等は公知の方法を用いればよい。

【0021】

【実施例2】電解液として1M[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 95wt%+ LiPF<sub>6</sub>, 5wt%]/EC+DEC（体積比1：1）を用いた他は実施例1と同様の本発明電池を100個作製した。

【0022】

【実施例3】電解液として1M[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 80wt%+ LiPF<sub>6</sub>, 20wt%]/EC+DEC（体積比1：1）を用いた他は実施例1\*

\*と同様の本発明電池を100個作製した。

【0023】

【実施例4】電解液として1M[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 50wt%+ LiPF<sub>6</sub>, 50wt%]/EC+DEC（体積比1：1）を用いた他は実施例1と同様の本発明電池を100個作製した。

【0024】

【実施例5】電解液として1M[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 20wt%+ LiPF<sub>6</sub>, 80wt%]/EC+DEC（体積比1：1）を用いた他は実施例1と同様の本発明電池を100個作製した。

【0025】

【実施例6】電解液として1M[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 10wt%+ LiPF<sub>6</sub>, 90wt%]/EC+DEC（体積比1：1）を用いた他は実施例1と同様の本発明電池を100個作製した。

【0026】

【実施例7】電解液として1M[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5wt%+ LiPF<sub>6</sub>, 95wt%]/EC+DEC（体積比1：1）を用いた他は実施例1と同様の本発明電池を100個作製した。

【0027】

【比較例】電解液として1M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC（体積比1：1）を用いた他は実施例1と同様の、従来の電池を100個作製した。

【0028】実施例1～実施例7で得られた本発明になる電池及び比較例の従来の電池を数時間放置した後、0.5Cの電流で3時間、4.1Vまで定電流定電圧充電を行って満充電状態とした。その後、85℃にて30日間高温放置した。このときの高温放置後における電池容量および内部抵抗を測定すると表1のようになった。なお、表1中の数値は各電池100個の平均値である。

【0029】

【表1】

	LiN(SO <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LiPF <sub>6</sub>	放置前 放電容量/mAh	放置後 放電容量/mAh	放置後 内部抵抗/mΩ
実施例1	100	0	580	512	54
実施例2	95	5	576	502	53
実施例3	80	20	582	506	57
実施例4	50	50	585	511	56
実施例5	20	80	590	499	68
実施例6	10	90	587	491	84
実施例7	5	95	592	487	99
比較例	0	100	598	401	204

表1から、リチウムイミド塩を添加していない比較例に対して、実施例7のようにリチウムイミド塩であるLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を、電解液に含まれる塩の合計重量にたいして5wt%なる少量添加することによ

って、放置後の内部抵抗の増加は著しく小さくなり、一方放置後の放電容量の低下は小さかった。

【0030】また、高温放置後の電池からのフッ化水素（HF）の漏れを調査した。試験方法としては、高温放

置試験を行う場合、試験電池をポリカーボネート容器中に入れて、電池から外部に漏れたガスを捕集できるようにしておき、フッ化水素(HF)およびフッ素(H<sub>2</sub>)の検出には、それぞれ対応するガス検知管を使用した。その結果、本発明になる実施例1～実施例7の電池では全く漏れが認められなかったのに対し、比較例の電池では43個の電池でフッ化水素(HF)の漏れが認められた。

【0031】以上の結果から、本発明になる電池においては、電解液中にリチウムイミド塩であるLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を、電解液に含まれる塩の合計重量に対して5wt%程度の少量を添加することによって、高温貯蔵後においても優れた特性を示す電池が得られるが、その理由としては、電解液中にリチウムイミド塩が存在することによって、電解液中に共存するフッ素を含む塩の分解反応が抑制され、電池内部でのフッ化水素(HF)の発生が抑制されるためであるが、その反応メカニズムについては、今のところ明らかではない。

【0032】なお、実施例では、電池発電要素としてテープ状の極板を渦巻き状に巻回した形状のものを使用した。20 発電要素の形状はこれに限られるものものではなく、長方形や円盤型の極板をセパレータを挟んで積層したものなど、あらゆる形状の発電要素を使用することができる。

【0033】また、実施例において、リチウムイミド塩としてはLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を使用した。30 が、リチウムイミド塩としてこれ以外にLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(COCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(COCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等の化合物を使用することができる。また、リチウムイミド塩と混合する塩としてLiPF<sub>6</sub>を用いているが、これに限定されるものではなく、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>およびLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>の塩もしくはこれらの混合物でもよい。

【0034】さらに、実施例において、電解液の溶媒としてはとしてエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶液を用いているが、これに限定されるものではなく、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を使用してもよい。なお、実施例では、使用する電解質としてすべて非水電解液を使用した。40 本発明になる電池に使用する電解質としてはこれらに限られるものではなく、リチウムイオン伝導性高分子固体電解質膜を使用することも可能であり、その場合には、リチウムイオン伝導性高分子固体電解質中に含有させる電解液と、電極の細孔中に含有させる電解液とが異なってもよい。

【0035】さらに、実施例においては、正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物としてLiCoO<sub>2</sub>、15 NiO<sub>2</sub>、82AlO<sub>2</sub>、03O<sub>2</sub>を使用しているが、正極材料はこれに限定されるものではない。これ以外にも、無機化合物としては、組成式Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>、またはLi<sub>y</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(ただしMは遷移金属、0≤x≤1、0≤y≤2)で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物を用いることができる。その具体例としては、LiCoO<sub>2</sub>、20 LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub>、FeO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、TiO<sub>2</sub>、TiS<sub>2</sub>等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0036】さらに、前記実施例においては、負極材料たる化合物としてグラファイトを使用しているが、その他に、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、WO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、Li<sub>5</sub>(Li<sub>3</sub>N)等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0037】

【発明の効果】本発明になる金属ラミネート樹脂シートもしくはその成形体を電池容器に用いた非水電解質二次電池において、電池を高温下で放置した場合でも、電池内部でのフッ化水素(HF)の発生が抑制され、ラミネートシートを構成する金属薄膜の表面がフッ化水素(HF)によって酸化されることがなく、そのために、熱溶着部の接着強度が低下することなく、電池容器として必要な密閉性が保たれる。その結果、電池の充放電性能が大きく低下することなく、体積あたりのエネルギー密度が優れ、かつ極めて軽い非水電解質電池を提供することができる。また、フッ化水素(HF)が電池の外部に漏れることが全くないので、人体や機器への危険性を完全に30 取り除くことができる。このように、人間が使用可能または機器が耐えることができる範囲で電池を昇温した場合でも、集電体を酸化したり、人体に有害な物質を生成することもないため、安全かつ電池使用可能温度範囲を高温域にまで拡大することができる。それ故に、本発明は、工業的・商業的に価値の大きいだけでなく、高温下での使用をも可能にしたことから、ユーザーにおいても非常に価値の大きなものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の非水電解質二次電池の発電要素を構成する極板の断面を示す図である。

【図2】実施例1の非水電解質二次電池の断面構造を示す図である。

【符号の説明】

1 正極合剤層

(6)

特開平11-354154

10

2 正極集電体層

4 負極集電体層

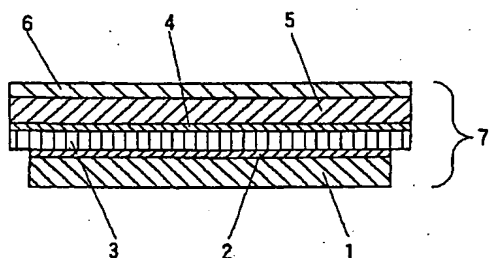
5 負極合剤層

\* 6 電解質層

7 極板

\* 10 非水電解質二次電

【図1】



【図2】

